Nitride growth substrate, especially for hetero epitaxial deposition of galliun nitride useful in optoelectronic devices, produced by bonding compliant thin films of growth and support substrates and thinning the growth substrate

Patent number:

FR2787919

Publication date:

2000-06-30

Inventor:

GARCIA JEAN CHARLES: GUYAUX JEAN LOUIS:

PRIBAT DIDIER; RONDI DANIEL

Applicant:

THOMSON CSF (FR)

Classification:

- international:

H01L21/20; H01L21/205; H01L21/02; (IPC1-7):

H01L21/48; H01L21/20

- european:

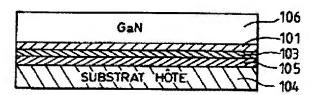
H01L21/20B2; H01L21/20B4; H01L21/205C3

Application number: FR19980016359 19981223 **Priority number(s):** FR19980016359 19981223

Report a data error here

Abstract of FR2787919

Nitride growth substrate production comprises bonding compliant thin films (103,105) of growth and support substrates (101,104) and thinning the growth substrate (101). Substrate for nitride compound growth is produced by: (a) depositing identical compliant material thin films (103,105) respectively on a growth substrate (101) and on a substrate (104) having good thermal and mechanical characteristics; (b) bonding the thin films by Van der Waals attraction; and (c) thinning the growth substrate to a minimal thickness providing good epitaxial growth with a minimum of defects.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) No de publication :

2 787 919

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

98 16359

51) Int Cl7: H 01 L 21/48, H 01 L 21/20

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

- 22 Date de dépôt : 23.12.98.
- (30) Priorité :

- 71) Demandeur(s): THOMSON CSF Société anonyme FR.
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.06.00 Bulletin 00/26.
- 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): GARCIA JEAN CHARLES, GUYAUX JEAN LOUIS, PRIBAT DIDIER et RONDI DANIEL.
- 73 Titulaire(s):
- Mandataire(s): THOMSON CSF.

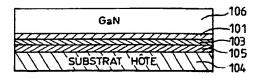
(54)

PROCEDE DE REALISATION D'UN SUBSTRAT DESTINE A FAIRE CROITRE UN COMPOSE NITRURE.

(57) L'invention concerne les procédés qui permettent de réaliser des substrats multicouches, ou pseudo-substrats, permettant une croissance hétéro-épitaxiale de composés nitrurés.

Elle consiste à coller un substrat en Al₂O₃ (101) sur un substrat hôte en silicium (104) par l'intermédiaire de deux couches en SiO2 (103, 105). Le substrat en Al₂O₃ est aminci jusqu'à présenter une épaisseur juste suffisante pour permettre la croissance d'une couche en GaN (106). Le substrat hôte (104) sert à obtenir la résistance mécanique en présentant une conductivité thermique importante.

Elle permet d'obtenir des pseudo-substrats sur lesquels la poussée épitaxiale est facile et la conductivité thermique importante.



-R 2 787 919 - A



PROCEDE DE REALISATION D'UN SUBSTRAT DESTINE À FAIRE CROITRE UN COMPOSE NITRURE.

La présente invention se rapporte aux procédés qui permettent de réaliser un substrat particulièrement adapté pour faire croître à sa surface, de préférence par dépôt hétéro-épitaxial un composé nitruré de la classe III/V, plus particulièrement du nitrure de gallium GaN. Les substrats obtenus par ce procédé sont essentiellement des pseudo-substrats, en ce sens qu'ils comportent plusieures couches dont seule la couche supérieure est adaptée à la croissance de ces composés tout en présentant une épaisseur relativement mince, les autres caractéristiques, en particulier mécaniques, étant obtenues avec la ou les autres couches, dont l'épaisseur permet de qualifier l'ensemble de "substrat". Dans certaines variantes du procédé selon l'invention, on n'obtient cependant finalement qu'une couche monolithique du composé permettant la croissance epitaxiale.

Les matériaux semi-conducteurs de la classe III/V, qui étaient jusqu'à ce jour essentiellement limités à l'arséniure de gallium GaAs, connaissent actuellement une diversification importante vers les matériaux du type nitrure, formés donc à partir d'azote et d'un deuxième, voire d'un troisième, élément. Ces matériaux présentent entre autres caractéristiques l'avantage de pouvoir supporter des températures de fonctionnement particulièrement importantes. Le matériau de cette classe le plus utilisé actuellement est le nitrure de gallium, de formule GaN.

Il est extrêmement difficile d'obtenir un substrat massif en GaN et on ne peut donc pas dans la pratique utiliser la technique classique qui consiste à faire une croissance homo-épitaxiale sur un substrat de même composition que la couche épitaxiale déposée.

On est donc amené à effectuer une croissance hétéro-épitaxiale de GaN sur d'autres substrats, en particulier sur des substrats du type oxyde d'aluminium Al₂O₃ ou carbure de silicium SiC. Or on sait que dans la majorité des cas, en particulier dans ceux-ci, les réseaux cristallins du substrat et de la couche epitaxiée ne sont pas adaptés l'un à l'autre; ce qui entraîne lors de la croissance de la couche épitaxiée l'apparition d'un grand nombre de défauts, en particulier des dislocations.

Dans le cas de l'utilisation d'un substrat en Al₂0₃, la correspondance des réseaux cristallins se fait toutes les six mailles atomiques, ce qui est une valeur relativement satisfaisante. En outre, la surface du substrat se nitrure facilement, entraînant la formation de nitrure d'aluminium AIN, qui est en lui-même un matériau intéressant pour ces applications. Par ailleurs les substrats en Al₂0₃ sont disponibles dans le commerce en grande quantité avec une très bonne qualité, un faible coût et un grand diamètre, 3" voire plus. Ces avantages sont partiellement obérés par une très mauvaise conductivité thermique, qui est particulièrement préjudiciable pour les applications de puissance, et un désaccord paramétrique important, de l'ordre de 15%. A l'inverse, le carbure de silicium SiC présente une bonne conductivité thermique et un faible désaccord de maille. Par contre il se forme un nitrure amorphe à la surface d'un tel substrat lorsqu'on l'expose à un flux d'azote réactif lors de l'initialisation de la croissance épitaxiale. Ce nitrure gène considérablement la maîtrise de cette croissance. En outre la couche épitaxiée ainsi obtenue est alors d'une qualité nettement inférieure à celle qui serait obtenue sur un substrat en Al₂0₃, ce qui contrebalance en grande partie les avantages exposés ci-dessus.

On sait par ailleurs que l'utilisation d'un substrat en silicium pur apporte les mêmes problèmes. Enfin dans le cas de SiC le problème le plus important entraîné par l'utilisation de ce composé réside dans les difficultés de fabrication d'un tel substrat, qui limitent à ce jour leur diamètre à une valeur de 2" et entraînent un coût particulièrement prohibitif.

Pour pallier ces inconvénients, l'invention propose un procédé de réalisation d'un substrat destiné à faire croître un composé nitruré, principalement caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- dépôt d'une première couche mince d'un matériau compliant
 sur l'une des faces d'un premier substrat apte à faire croître un composé nitruré;
 - dépôt d'une deuxième couche mince du même matériau compliant sur l'une des surfaces d'un deuxième substrat présentant de bonnes caractéristiques thermiques et mécaniques;

10

20

- collage l'une sur l'autre par attraction Van der Waals de ces premières et deuxièmes couches;
- amincissement du premier substrat jusqu'à une épaisseur minimale permettant une bonne croissance épitaxiale avec un minimum de défauts.

Selon une autre caractéristique, préalablement au dépôt de la première couche mince on procède à une implantation d'hydrogène à forte dose à une faible profondeur de la surface du première substrat (101) sur laquelle sera déposé la première couche mince, et l'amincissement du premier substrat s'effectue par un recuit thermique permettant de fracturer le premier substrat au niveau de l'implantation d'hydrogène.

Selon une autre caractéristique, après l'amincissement du premier substrat on fait croître sur la surface de celui-ci une couche de composé nitruré jusqu'à ce que celle-ci atteigne une épaisseur suffisante pour présenter des caractéristiques mécaniques lui permettant d'être manipulé seul, et on élimine ensuite au moins le deuxième substrat.

Selon une autre caractéristique, on élimine également la première et la deuxième couche mince et le premier substrat.

Selon une autre caractéristique, le premier substrat est formé d'oxyde d'aluminium Al₂0_{3.}

20

25

30

Selon une autre caractéristique, les premières et deuxièmes couches minces sont formées d'un matériau sélectionné parmi l'oxyde de silicium SiO2, le nitrure de silicium Si₃N₄, et le palladium Pd.

Selon une autre caractéristique, le deuxième substrat est formé d'un matériau sélectionné parmi le silicium Si, le nitrure d'aluminium AIN, et une céramique.

Selon une autre caractéristique, on effectue sur le premier substrat une nitruration amenant à la transformation au moins partielle du matériau Al₂O₃ en nitrure d'aluminium AlN.

Selon une autre caractéristique, la couche est formée de nitrure de gallium GaN.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront clairement dans la description suivante, faite en regard des figures annexées qui représentent :

- la figure 1, la coupe d'un substrat en Al₂0₃ après une implantation d'hydrogène.
- la figure 2, la coupe du substrat de la figure 1 après dépôt d'une couche de SiO2.
- la figure 3, le schéma du collage du substrat de la figure 2 sur un autre substrat muni lui-même d'une couche de SiO₂;
- la figure 4, une coupe du pseudo-substrat obtenu selon la méthode de la figure 3, après amincissement de la couche de Al₂O₃; et
- la figure 5, une coupe du pseudo-substrat de la figure 4 après 10 croissance épitaxiale d'une couche de GaN.

L'invention propose de partir d'un substrat 101 de Al₂0₃ dans lequel, dans un premier mode de réalisation, on implante une couche d'hydrogène à forte dose 102 à une faible profondeur de la surface, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette implantation se fera de manière connue par implantation ionique.

On recouvre ensuite la surface de ce substrat, du côté ou l'implantation hydrogène a été faite, avec une couche de silice SiO₂-103. Ce dépôt s'effectue de manière connue, par exemple par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche de SiO₂ est de l'ordre de 100 nanomètres.

On prépare ensuite un substrat hôte 104 en silicium dont on recouvre l'une des faces d'une couche de silice SiO₂ 105 semblable à la couche 103. Compte tenu de la composition de ce substrat, cette couche de SiO₂ peut être obtenue simplement par oxydation superficielle. Dans le cas de l'utilisation d'un substrat fait d'un autre matériau, le dépôt de la couche de SiO₂ 105 pourra se faire de la même manière que pour la couche 103.

On procède ensuite à l'assemblage du substrat en Al₂O₃ avec le substrat hôte par collage des deux couches 103 et 105 de SiO₂ l'une contre l'autre, comme représenté sur la figure 3. De manière connue dans la technique des semi-conducteurs, ce terme collage n'implique pas l'utilisation d'une colle mais consiste à polir très finement les surfaces de ces deux couches, par un polissage électrochimique par exemple, et à les plaquer l'une sur l'autre en utilisant pour les maintenir en place les forces de Van der Waals qui s'exercent entre les atomes de deux surfaces mises

5

15

20

25

en regard. On obtient ainsi la structure en sandwich représenté sur le bas de la figure 3.

La dernière étape dans la fabrication du pseudo-substrat (pseudo parce que formé de plusieurs couches) consiste à amincir le plus possible la couche 101 en Al₂0₃, de façon à diminuer au maximum sa résistance thermique tout en gardant une surface présentant les qualités nécessaires pour la pousse epitaxiale des composés nitrurés désirés. Pour cela, dans cet exemple de réalisation on procède à un recuit à une température modérée du sandwich. Ce recuit ménagé provoque simplement la fracture de la couche 101 au niveau de la couche 102 correspondant à l'implantation d'hydrogène. On peut ainsi éliminer facilement la plus grande partie de cette couche en n'en gardant que l'épaisseur strictement nécessaire au dépôt épitaxial, pour obtenir le pseudo-substrat représenté en figure 4.

Une dernière étape consiste à polir la surface extérieure de la partie restante de la couche 101, de manière à obtenir un bon état de surface et à éliminer la couche hydrogénée 102. Ce polissage, qui s'effectue par des procédés connus, du type par exemple électrochimique, laisse subsister une couche finale polie d' Al₂0₃ d'une épaisseur d'environ 5 nanomètres.

On obtient ainsi un pseudo-substrat dont la couche supérieure en Al₂0₃ permet la croissance épitaxiale des composés nitrurés, en particulier le nitrure de gallium GaN, dans des conditions particulièrement satisfaisantes. On obtient après ce dépôt un pseudo substrat épitaxié tel que représenté sur la figure 5, qui comporte une couche de GaN permettant de réaliser, par les moyens connus dans l'art, des dispositifs semi-conducteurs, plus particulièrement des dispositifs optoélectroniques. La rigidité mécanique de ce pseudo-substrat est donnée par la couche 104 en silicium, qui apporte en outre les avantages propres à ce matériau, essentiellement une très bonne conductivité thermique.

Les deux couches de silicium 103 et 105, qui on servi à coller l'une contre l'autre les couches de Al₂0₃ et de Si, présentent en outre l'avantage d'augmenter l'isolation électrique de la couche de GaN 106 par rapport à la couche 104 de Si, et surtout celui d'apporter un effet compliant entre la couche 101 de Al₂0₃ et la couche 104 de Si, qui

permet d'obtenir un découplage mécanique important entre ces deux couches. Ce découplage permet à la couche 101 en Al₂0₃ de se prêter beaucoup plus facilement aux sollicitations mécaniques dûes à l'épitaxie, ce qui entraîne une réduction particulièrement importante du taux de dislocations constaté dans la couche épitaxiale.

Ce procédé selon l'invention est susceptible de nombreuses variantes de réalisation. On citera notamment les suivantes :

- La nitruration de la surface de la couche d' Al₂O₃ 101 citée plus haut, peut être délibérément poursuivie jusqu'à la transformation totale du matériau de cette couche en nitrure d'aluminium AlN, ce qui favorise l'obtention de certaines caractéristiques pour la couche en nitrure qui sera épitaxiée par la suite sur cette surface.
- Le matériau des couches 103 et 105 peut être différent du SiO₂ et être constitué par exemple de nitrure de silicium Si₃N₄ ou de palladium Pd. L' essentiel est que le matériau choisi présente les qualités de complience explicitées plus haut.
- L'épaisseur de la couche épitaxié 106, qui est typiquement de l'ordre du micromètre dans les techniques d'épitaxies généralement utilisées, peut être augmentée jusqu'à des dimensions beaucoup plus importantes, de l'ordre de 300 micromètres, en utilisant des techniques particulières, telles que celles connues sous le sigle VPE. Dans ces conditions cette couche présentera en elle-même une résistance mécanique suffisante pour être utilisée seule. Pour obtenir alors un substrat massif en GaN, on éliminera le substrat haut ainsi qu'éventuellement les couches 103 et 105 en SiO₂ et la couche 101 en Al₂O₃, en utilisant par exemple une technique d'amincissement mécanochimique. On diminuera ainsi dans une proportion assez importante la résistance thermique du substrat, et lorsque l'on aura poussé l'amincissement jusqu'à éliminer les couches superficielles situées à l'interface entre la couche 101 et la couche 106 on obtiendra un substrat qui présente un taux particulièrement faible de dislocations et de défauts.
- Une autre variante consiste à se passer de la couche 102 obtenue par implantation d'hydrogène et à obtenir l'amincissement de la couche 101 à la valeur souhaitée en utilisant une technique

d'amincissement connue dans l'art, du type mécano-chimique par exemple.

- Enfin le substrat hôte peut être réalisé en d'autres matériaux que le silicium, pourvu qu'il présente les caractéristiques, de conductivité thermique entre autres, nécessaires. On peut ainsi utiliser du nitrure d'aluminium AIN ou une céramique adéquate.

REVENDICATIONS

- 1 Procédé de réalisation d'un substrat destiné à faire croître un composé nitruré, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - dépôt d'une première couche mince (103) d'un matériau compliant sur l'une des faces d'un premier substrat (101) apte à faire croître un composé nitruré;
- dépôt d'une deuxième couche mince (103) du même matériau compliant sur l'une des surfaces d'un deuxième substrat présentant de bonnes caractéristiques thermiques et mécaniques;
- collage l'une sur l'autre par attraction Van der Waals de ces premières et deuxièmes couches (103,105);
- amincissement du premier substrat (101) jusqu'à une
 épaisseur minimale permettant une bonne croissance épitaxiale avec un minimum de défauts.
 - 2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que préalablement au dépôt de la première couche mince (103) on procède à une implantation (102) d'hydrogène à forte dose à une faible profondeur de la surface du première substrat (101) sur laquelle sera déposé la première couche mince, et en ce que l'amincissement du premier substrat s'effectue par un recuit thermique permettant de fracturer le premier substrat (101) au niveau de l'implantation d'hydrogène.

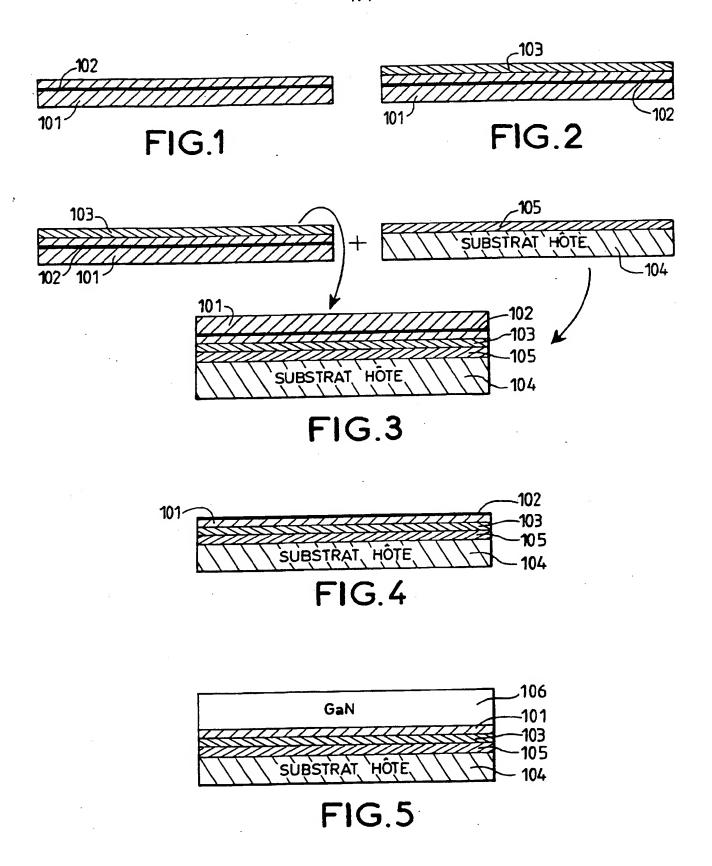
25

30

- 3 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'après l'amincissement du premier substrat (101) on fait croître sur la surface de celui-ci une couche de composé nitruré jusqu'à ce que celle-ci atteigne une épaisseur suffisante pour présenter des caractéristiques mécaniques lui permettant d'être manipulé seul, et en ce que l'on élimine ensuite au moins le deuxième substrat.
- 4 Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on élimine également la première et la deuxième couche mince (103,105) et le premier substrat (101).

- 5 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le premier substrat (101) est formé d'oxyde d'aluminium Al₂0₃.
- 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les premières et deuxièmes couches minces (103,105) sont formées d'un matériau sélectionné parmi l'oxyde de silicium SiO2, le nitrure de silicium Si3N4, et le palladium Pd.

- 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le deuxième substrat (104) est formé d'un matériau sélectionné parmi le silicium Si, le nitrure d'aluminium AlN, et une céramique.
- 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on effectue sur le premier substrat (101) une nitruration amenant à la transformation au moins partielle du matériau Al₂0₃ en nitrure d'aluminium AlN.
- 20 9 Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche (106) est formée de nitrure de gallium GaN.



2787919

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

1

RAPPORT DE RECHERCHE **PRELIMINAIRE**

établi sur la base des demières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 571669 FR 9816359

N° d'enregistrement national

DOCU	MENTS CONSIDERES COMME PER	RTINENTS Revens	ndications mées	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de bes des parties perfinentes	n el ah	demande	
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 118 (E-1048), 22 mars 1991 (1991-03-22) & JP 03 008315 A (ASAHI GLASS CO LTD), 16 janvier 1991 (1991-01-16) * abrégé *			
Α	DE 197 53 494 A (MITSUBISHI EL 1 octobre 1998 (1998-10-01) * le document en entier *	ECTRIC CORP) 1,2	2	
А	LEE T -H ET AL: "Semiconductor transfer by anodic wafer bondi 1997 IEEE INTERNATIONAL SOI COPROCEEDINGS (CAT. NO.97CH36069 INTERNATIONAL SOI CONFERENCE FISH CAMP, CA, USA, 6-9 OCT. 140-41, XP002115234 1997, New York, NY, USA, IEEE, 0-7803-3938-X	ng" NFERENCE), 1997 IEEE ROCEEDINGS, 997, pages	DOMAINES TE	CHNIQUES .
	* le document en entier *		RECHERCHES	
A	WATANABE A ET AL: "THE GROWTH CRYSTALLINE GAN ON A SI AUBSTR ALN ASAN INTERMEDIATE LAYER" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, vol. 128, no. 1/04, 1 mars 1993 (1993-03-01), page XP000400567 ISSN: 0022-0248	RATE USING	H01L C30B	
	Date d'achè	vement de la recherche	Examinateur	
		septembre 1999	Königstein, (2
X : pa Y : pa au A : pa	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES triculièrement perfinent à lui seut triculièrement perfinent en combinaison avecun triculièrement de la même catégorie ortinent à l'encontre d'au moins une revendication arrière—plan technologique général ivulgation non-écrite	T : théorie ou principe à l E : document de brevet t à la date de dépôt et de dépôt ou qu'à une D : cité dans la demande L : cité pour d'autres rats	bénéficiant d'une date antérieur qui n'a été publiéqu'à cette dat e date postérieure. e	···········